

⑤

Int. Cl. 2:

C 11 D 1/94

⑯

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 28 619 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 28 619

⑫

Aktenzeichen: P 28 28 619.3

⑬

Anmeldetag: 29. 6. 78

⑭

Offenlegungstag: 11. 1. 79

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

1. 7. 77 Großbritannien 27646-77

⑤④

Bezeichnung: Waschmittel

⑦①

Anmelder: Unilever N.V., Rotterdam (Niederlande)

⑦④

Vertreter: Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

⑦②

Erfinder: Bishop, David Paul, Hoylake; Nelson, Robert Towers, Moreton; Wirral, Merseyside (Großbritannien)

DE 28 28 619 A 1

PATENTANWÄLTE

DR. A. VAN DER WERTH
DIPL.-ING. (1934-1974)

DR. FRANZ LEDERER
DIPL.-CHEM.

REINER F. MEYER
DIPL.-ING.

2828619

8000 MÜNCHEN 80
LUCILE-GRAHN-STRASSE 22

TELEFON: (089) 472947
TELEX: 524624 LEDER D
TELEGR.: LEDERERPATENT

29. Juni 1978
C 777a (R)

UNILEVER N.V.
Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Niederlande

Patentansprüche

1. Waschmittel mit einem nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensid A, einem zwitterionischen oder semipolaren Tensid B und einem kationischen grenzflächenaktiven Mittel C in Mengen von 75 bis 96 % A und 1,0 bis 24,5 % B, bezogen auf das Gewicht von A, B und C insgesamt, und 0,5 bis 6,75 % C, bezogen auf das Gewicht von A.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, dessen Menge an B 1,5 bis 20 Gewichtsprozent von A, B und C insgesamt beträgt.
3. Waschmittel nach Anspruch 2, dessen Menge an B 2 bis 15 Gewichtsprozent von A, B und C insgesamt beträgt.
4. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen Menge an C 2,0 bis 5,5 Gewichtsprozent von A beträgt.
5. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit 0 bis 30 Gewichtsprozent Wasser.

809882/1006

ORIGINAL INSPECTED

6. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit 10 bis 90 Gewichtsprozent Waschmittelverstärker.
7. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen nicht-ionisches Polyoxyalkylen-Tensid A ein äthoxylierter linearer primärer oder sekundärer einwertiger Alkohol mit einer C₈ bis C₂₀-Alkylgruppe und 7 bis 20 Äthenoxy-Einheiten pro Molekül ist.
8. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen Tensid B zwitterionisch und ein Sulfobetain ist.
9. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dessen Tensid B semipolar und ein Aminoxid ist.
10. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen kationisches grenzflächenaktives Mittel C ein quaternäres Ammoniumsalz ist.

Waschmittel

Die Erfindung bezieht sich auf Waschmittel, die sich zum Waschen von Textilien eignen.

Weisse und farbige Kleidungsstücke werden gewöhnlich getrennt gewaschen, wozu verschiedene Waschbedingungen und zuweilen verschiedene Waschmittel verwendet werden. Werden sie gemeinsam gewaschen, sind die Ergebnisse oft mäßig, entweder, weil die milden, normalerweise zum Waschen farbiger Kleidungsstücke bevorzugten Bedingungen angewandt und unter diesen Bedingungen die weissen Kleidungsstücke nur mäßig gewaschen werden, oder die Waschbedingungen und das Waschmittel werden für weisse Kleidungsstücke geeignet gewählt, und dann tritt häufig ein merkliches Verblässen der farbigen Kleidungsstücke und eine Farbübertragung von diesen auf die weissen Kleidungsstücke ein. Die zunehmende Verwendung automatischer Waschmaschinen verleiht diesem Problem der Farbübertragung ein stärkeres Gewicht.

Dieses Problem der Farbübertragung ist besonders ernst,

809882/1006

wenn herkömmliche anionische Waschmittel verwendet werden, ist aber auch von Bedeutung bei nicht-ionischen Waschmitteln, und es besteht ein Bedarf an die Farbübertragung unterdrückenden Mitteln, die mit nicht-ionischen Waschmitteln verwendet werden können.

Die GB-PS 1 348 212 offenbart, daß Vinylpyrrolidon-Polymere zur Verbesserung der Farbübertragungseigenschaften nicht-ionischer Waschmittel, einschließlich nicht-ionischer Polyoxyalkylen-Tenside und semipolarer nicht-ionischer Tenside, wie Aminoxide, verwendet werden können; und diese nicht-ionischen Tenside können teilweise durch zwitterionische Tenside, wie Sulfobetaine, ersetzt werden.

Es wurde nun gefunden, daß Sulfobetaine selbst die Farbübertragungseigenschaften von nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensiden verbessern, es sind aber vergleichsweise große Mengen zur wirksamen Unterdrückung der Farbübertragung notwendig, und die Verwendung solcher binärer Waschmittel wird durch die relativ hohen Kosten des nötigen Sulfobetains wirtschaftlich unattraktiv. Es wurde jedoch gefunden, daß, wenn kleine Mengen kationischer grenzflächenaktiver Mittel in Gemische eingearbeitet werden, die nicht-ionische Polyoxyalkylen-Tenside und geringe Mengen zwitterionischer oder semipolarer Tenside enthalten, die anfallenden ternären Gemische unerwartet niedrige Farbübertragung ergeben. Da die Gesamtmenge an kationischem grenzflächenaktivem Mittel und zwitterionischem (oder semipolarem) Tensid, die zum Unterdrücken der Farbübertragung erforderlich ist, kleiner ist als wenn das kationische grenzflächenaktive Mittel fehlt, ermöglicht diese Feststellung die wirtschaftlichere Zusammenstellung von Waschmitteln mit nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensiden und zwitterionischen Tensiden mit verbesserten Eigenschaften der Unterdrückung einer Farbübertragung.

2828619

Nichtionische Polyoxyalkylen-Tenside und geringe Mengen kationischer grenzflächenaktiver Mittel enthaltende Gemische sind in der GB-PS 1 107 372 im Zusammenhang mit antistatischen Wirkungen auf Textilien beschrieben worden, aber ohne Bezugnahme auf die Unterdrückung einer Farbübertragung. Während gefunden wurde, daß kleine Mengen kationischer grenzflächenaktiver Mittel die Farbübertragung mit nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensiden herabsetzten, wird der erzielte Effekt noch weiter durch Zugabe geringer Mengen zwitterionischer oder semipolarer waschaktiver Verbindungen verbessert. Einige nicht-ionische Polyoxyalkylen-Tenside und kationische Substanzen enthaltende Mittel sind bereits in der Literatur beschrieben worden. So offenbart die GB-PS 1 260 584 textilweichmachende Mittel mit Aminoxiden und kationischen Textilweichmachern, denen nicht näher bezeichnete nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel in nicht angegebenen Mengen zugesetzt werden können. Die US-PS 3 351 557 beschreibt zusammengestellte flüssige Emulsionen mit nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensiden sowie Sulfobetaine oder semipolare Tenside, wie Aminoxide, denen quaternäre Ammoniumsalze als keimtötende Mittel zugesetzt sind. Diese keimtötenden quaternären Ammoniumsalze werden in kleinen Mengen verwendet und sind kationische grenzflächenaktive Mittel. So wird angegeben, daß die Emulsionen etwa 1 bis etwa 15, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 12 Gewichtsprozent nicht-ionisches Polyoxyalkylen-Tensid und etwa 2 bis etwa 10 % eines Sulfobetains oder Aminoxid-Tensids und etwa 0,1 bis etwa 0,5 % quaternäres Ammoniumsalz als keimtötendes Mittel enthalten können. Diese Mengen entsprechen Mitteln mit 8,7 bis 87,7 % nicht-ionischem Polyoxyalkylen-Tensid A, 11,4 bis 90 % zwitterionischem oder semipolarem Tensid B und 0,4 bis 14,2 % kationischem grenzflächenaktivem Mittel C, bezogen auf das Gesamtgewicht von A, B und C, vorzugsweise mit 22,2 bis 83,1 % A, 13,8 bis 76,3 % B und 0,45 bis 9,1 % C. Es wird jedoch kein festes

809882/1006

Waschmittel offenbart, und es findet sich auch keine spezielle Offenbarung für irgendein Mittel mit weniger als 32,5 % B, bezogen auf das Gewicht von A, B und C. Ebenso wird nichts zu Farbübertragungseigenschaften erwähnt, und die Druckschrift ist mit technischen Wirkungen befaßt, die damit nicht zusammenhängen, nämlich mit Emulsionsstabilitätseinflüssen, die flüssigen Mitteln eigen sind. Ferner finden sich Offenbarungen zu wässrigen flüssigen Mitteln mit nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensiden und zwitterionischen Tensiden (Carboxybetainen) und kationischen Substanzen in der US-PS 3 822 312: Die hier genannten Mittel dienen zur Haarbehandlung und sind bezüglich der Unterdrückung der Farbübertragung beim Waschen von Textilien ohne Bedeutung: Eine Berechnung aus den offenbarten Mengen zeigt, daß eine Mindestmenge von 7,5 % der kationischen Substanz, bezogen auf das Gewicht des Polyoxyalkylen-Tensids, zu verwenden ist.

Erfindungsgemäß weist ein Waschmittel ein nicht-ionisches Polyoxyalkylen-Tensid A, ein zwitterionisches oder semipolares Tensid B und ein kationisches grenzflächenaktives Mittel C in Mengen von 75 bis 96 % A und 1,0 bis 24,5 % B, bezogen auf das Gewicht von A, B und C insgesamt, und 0,5 bis 6,75 % C, bezogen auf das Gewicht von A, auf. Soweit wässrig-flüssige Mittel innerhalb dieses Bereichs sich mit einem kleinen Teil der in der US-PS 3 351 557 offenbarten Bereiche überschneiden, bedeuten solche Mittel eine Auswahl für einen nicht offensichtlichen Vorteil, nämlich für unerwartete Eigenschaften der Unterdrückung einer Farbübertragung.

Der unterstützende Einfluß des kationischen grenzflächenaktiven Mittels bei der Unterdrückung der Farbübertragung kann auf der Bildung komplexer Micellen beruhen, die alle drei vorhandenen Tenside enthalten, wobei das kationische grenzflächenaktive Mittel zusätzliche positive Ladungen beisteu-

809882/1006

2828619

ert, die es den Micellen ermöglichen, mit der Textiloberfläche um vom gefärbten Textilmaterial auf die Waschlösung übertragenen anionischen Farbstoff zu konkurrieren.

Der Einfluß ist besonders stark, wenn die Menge an kationischem grenzflächenaktivem Mittel C 2,0 bis 5,5 Gewichtsprozent des nichtionischen Polyoxyalkylen-Tensids A beträgt, und auch, wenn die Menge an zwitterionischem oder semipolarem Tensid B 1,5 bis 20 Gewichtsprozent von A, B und C insgesamt beträgt, und insbesondere, wenn diese Menge 2 bis 15 % beträgt.

Nicht-ionische Polyoxyalkylen-Tenside A sind eine gut bekannte Klasse von Detergentien, von denen zahlreiche Beispiele in Schick, Nonionic Surfactants, (Arnold), und in Schwartz, Perry und Berch, Surface Active Agents and Detergents, Bände I und II (Interscience) beschrieben sind. Von Äthylenoxid abgeleitete Detergentien sind von besonderem Interesse, Propylenoxid-Kondensate können aber auch verwendet werden, Alkylenoxid-Kondensate aliphatischer Alkohole, Alkylphenole und Fettsäureamide eingeschlossen. Äthoxylierte Alkohole sind vorzugsweise solche, die sich von linearen primären und sekundären einwertigen Alkoholen mit C₈- bis C₂₀-, insbesondere C₁₀- bis C₁₅-Alkylgruppen ableiten und 5 bis 25, vorzugsweise 7 bis 20 Äthenoxy-Einheiten pro Molekül enthalten: Beispiele sind die Kondensate von Gemischen linearer sekundärer C₁₁- bis C₁₅-Alkohole mit 9 Mol Äthylenoxid, von Talgalkohol mit 14 Mol Äthylenoxid und von Gemischen linearer primärer C₁₆- bis C₂₀-Alkohole mit 15 oder 18 Mol Äthylenoxid. Äthoxylierte Alkylphenole mit C₆- bis C₁₆- und vorzugsweise C₆- bis C₉-Alkylgruppen und von 5 bis 25, vorzugsweise 7 bis 20 Äthenoxy-Einheiten pro Molekül oder äthoxylierte Fettsäureamide, die sich von Fettsäuren mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten und mit 5 bis 25, vorzugsweise 7 bis 20 Äthenoxy-Einheiten pro Molekül, können

809882/1006

2828619

eingesetzt werden. Gemische verschiedener nicht-ionischer Polyoxyalkylen-Tenside können verwendet werden.

Sowohl zwitterionische als auch semipolare Tenside B sind auf dem Waschmittelgebiet gut bekannt und beispielsweise in Schwartz, Perry und Berch beschrieben. Wird ein zwitterionisches Tensid B verwendet, ist es vorzugsweise ein Betain, d.h. eine Verbindung mit einem quaternären Stickstoffatom und einer Carboxylat- oder Sulfonat-Gruppe mit einer C_8 - bis C_{22} -, vorzugsweise C_{12} - bis C_{18} -Alkylgruppe. Geeignete Carboxybetaine sind $(C_{10}-C_{18})$ Alkyldi(C_1-C_4)-alkylammonium- (C_2-C_3) alkancarboxylate, z.B. N-(Talg-alkyldimethylammonium)propionat. Vorzugsweise ist das zwitterionische Tensid ein Sulfobetain, und geeignete Verbindungen sind $(C_{10}-C_{18})$ Alkyldi(C_1-C_4)-alkylammonium- (C_2-C_3) alkyl- oder -hydroxyalkylsulfonate, z.B. 3-(Hexadecyldimethylammonium)-propan-1-sulfonat, 3- und 4-Pyridinium($C_{10}-C_{18}$)-alkansulfonate, z.B. 3- und 4-N-Pyridiniumhexadecan-1-sulfonat, und 3- oder 4-Tri(C_1-C_4)-alkylammonium($C_{10}-C_{18}$)-alkansulfonate, wie sie z.B. in der GB-PS 1 277 200 beschrieben sind. Entsprechende Verbindungen, in denen anstelle der genannten Alkylgruppen Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppen vorliegen, oder analoge Verbindungen mit Amid- oder Esterbindungen können ebenfalls verwendet werden. Zwitterionische Detergentien, die analog zu den Carboxybetainen und Sulfobetainen sind, aber Sulfonium- oder Phosphonium-Gruppen anstelle des quaternären Stickstoffs enthalten, können verwendet werden.

Wird ein semipolares Tensid B verwendet, ist es vorzugsweise ein Aminoxid. Aminoxid-Tenside sind z.B. Verbindungen der Struktur $RR'R''NO$, wobei R eine C_{10} - bis C_{22} -Alkyl- oder -Alkenylgruppe und R' und R'' C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_2 - bis C_3 -Hydroxyalkyl-Gruppen sind. R ist vorzugsweise eine lineare Gruppe und R' und R'' vorzugsweise identisch, z.B. beide Methyl. Beispiele für geeignete Aminoxide sind Kokosnussalkyldimethylamin und gehärtete Talgalkyldimethylaminoxide. Ana-

809882/1006

2828619

loge verwendbare Verbindungen sind solche, in denen R eine C₈- bis C₁₈-Alkylbenzyl-Gruppe ist, z.B. Dodecylbenzyl-dimethylaminoxid, solche, in denen R eine C₈- bis C₂₂-Acyloxy-äthyl- oder -propyl-Gruppe ist, z.B. 3-(Talgacyl)propyldimethylaminoxid, und verwandte Verbindungen, in denen R' und R'' einen heterocyclischen Ring bilden, z.B. ein N-Alkylmorpholinoxid. Weitere geeignete Aminoxide sind in der GB-PS 1 379 024 beschrieben. Andere semipolare Tenside, die verwendet werden können, sind Dialkylsulfoxide und Trialkylphosphinoxide, z.B. Dodecylmethyl- und 3-Hydroxytridecylmethylsulfoxide und Dodecyldimethyl- und 2-Hydroxydodecyldimethylphosphinoxide.

Nicht nur Gemische verschiedener zwitterionischer Tenside oder verschiedener simipolarer Tenside, sondern auch Gemische zwitterionischer und semipolarer Tenside können als Tensid B eingesetzt werden.

Kationische grenzflächenaktive Mittel C sind ebenfalls auf dem Waschmittelsektor gut bekannt: vgl. z.B. Schwartz, Ferry und Berch und auch Jungermann, Cationic Surfactants (Dekker, 1970). Kationische grenzflächenaktive Mittel können quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze sein. Geeignete quaternäre Ammoniumsalze sind Alkyl- und Alkylaryl-quaternäre Ammoniumsalze und Alkylpyridiniumsalze, wobei die Alkylgruppen 8 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für solche Verbindungen sind Alkyltrimethylammoniumchloride und -bromide, z.B. Hexadecyltrimethylammoniumbromid, und Alkylbenzyl-dimethylammoniumchloride und -bromide. Analoge Verbindungen, in denen eine langkettige Alkylgruppe durch eine Amid- oder Esterbindung unterbrochen ist, oder in denen Methylgruppen durch Äthyl-, Propyl- oder Hydroxyäthyl-Gruppen ersetzt sind, können verwendet werden, und ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 3-Octadecanoyloxy-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid.

809882/1006

2828619

Es können nicht nur die wasserlöslicheren kationischen grenzflächenaktiven Mittel mit einer langkettigen Kohlenwasserstoffgruppe, sondern auch wasserunlösliche Verbindungen mit zwei solchen Gruppen verwendet werden, die nicht als Detergentien angesehen werden, aber als Textilweichmacher verwendet werden, insbesondere Di(C₈-C₂₂)alkyldimethylquaternäre Ammoniumsalze, z.B. Di(kokosnußalkyl)dimethylammoniumchlorid, Di(gehärtetes talgalkyl)dimethylammoniumchlorid und analoge Verbindungen, wie Di(laurylamidomethyl)-di(hydroxyäthyl)ammoniumbromid und Di(2-stearoyloxyäthyl)-dimethylammoniumchlorid. Quaternäre Ammoniumimidazolin-Weichmacher können verwendet werden. Vorzugsweise ist das kationische grenzflächenaktive Salz ein Chlorid oder Bromid, aber andere Salze können verwendet werden, z.B. Sulfat, Acetat oder Methosulfat. Gemischte kationische grenzflächenaktive Mittel können verwendet werden.

Zusätzlich zu den Tensiden A und B und dem grenzflächenaktiven Mittel C kann ein erfindungsgemäßes Waschmittel weitere Waschmittelbestandteile aufweisen, z.B. Wasser und Waschmittelhilfsstoffe, wie Waschmittelverstärker (Builder). Vorzugsweise ist das Waschmittel ein Konzentrat im Unterschied zu einer verdünnten wässrigen Lösung, d.h., es enthält 0 bis 30 Gewichtsprozent Wasser. Das Mittel kann aus den Tensiden A und B und dem grenzflächenaktiven Mittel C ohne jeden Zusatz bestehen, ist aber ein Zusatz vorhanden, kann er in größeren Mengen verwendet werden: So kann das Waschmittel ein festes Mittel mit 5 bis 50 Gewichtsprozent A, B und C und 95 bis 50 Gewichtsprozent Waschmittelzusätzen und Wasser sein. Ein Mittel wird vorzugsweise so zusammengestellt, daß es eine verdünnte wässrige Lösung mit einem pH von 8 bis 10,5 ergibt. Obgleich im allgemeinen kein Builder für die drei aktiven Bestandteile notwendig ist, um ihre Funktion sich entfalten zu lassen, ist die Gegenwart solcher Builder in der Praxis nützlich, um eine Aus-

809882/1006

fällung von Fettsäuren aus Schmutz zu vermeiden, und alkalische Waschmittelverstärker sind brauchbar, um die alkalischen Bedingungen in der Waschlauge aufrechtzuerhalten, die wesentlich sind, wo das Tensid B seine zwitterionischen oder semipolaren Eigenschaften nur bei verhältnismäßig hohem pH zeigt. So muß, damit ein Aminoxid seine Funktion als semipolares Detergens entwickelt, der pH der Waschlösung über 7 liegen, und ein alkalischer Waschmittelverstärker in dem Mittel gewährleistet dies. Geeignete Waschmittelverstärker sind Natriumtripolyphosphat, Trinatriumorthophosphat, Natriumcarbonat und alkalisches Natriumsilikat: Weitere Waschmittelverstärker sind in Schwartz, Perry und Berch beschrieben. 10 bis 90 % des Waschmittelverstärkers, bezogen auf das Gewicht des Mittels, sind angebracht, wobei der Anteil des Builders bezogen auf das Gewicht von A, B und C zusammen vorzugsweise im Bereich von 0,2:1 bis 10:1 liegt.

Weitere Zusätze, die in den Mitteln vorhanden sein können, sind solche, die normalerweise in Textilwaschmitteln verwendet werden, wie Schäumverstärker, z.B. Alkanolamide, Schaumunterdrücker, der Wiederabscheidung entgegenwirkende Mittel, z.B. Natrium-carboxymethylcellulose, Bleichmittel, z.B. Natriumperborat oder -percarbonat, Persäure-Bleichvorstufen, Chlor freisetzende Bleichmittel und anorganische Salze, z.B. Natriumsulfat. Färbemittel, Parfums, Fluoreszenzstoffe, keimtötende Mittel und Enzyme können ebenfalls zugegen sein. Fluoreszenzstoffe neigen dazu, in diesen Mitteln wirksamer zu sein als in entsprechenden Mitteln auf der Grundlage zwitterionischer oder gemischt zwitterionischer und nicht-ionischer Polyoxyalkylen-Tenside alleine.

Anionische Detergentien sollten in dem Mittel fehlen, da sie mit dem kationischen grenzflächenaktiven Mittel Komplexe bilden und eine äquivalente Menge wirksam inaktivieren.

Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Zusammenmischen der Bestandteile hergestellt werden. Herkömmliche Verfahren zur Herstellung von Waschmitteln können angewandt werden, z.B. Sprühtrocknen eines wässrigen Breies. Die Form eines Mittels hängt von der Natur der Bestandteile und ihren relativen Anteilen ab. So kann, wenn das nicht-ionische Polyoxyalkylen-Tensid eine Flüssigkeit ist, das Produkt eine Flüssigkeit oder eine Paste sein, oder es kann ein Feststoff sein, wenn genügend feste Zusatzstoffe vorhanden sind. Feste Mittel können in Pulver- oder Stangenform hergestellt werden.

Zum Waschen von Textilien können die Mittel vorzugsweise in verhältnismäßig hohen Konzentrationen verwendet werden, z.B. als wässrige Lösungen mit 0,1 Gewichtsprozent der insgesamt aktiven Bestandteile A, B und C und bei Temperaturen von 40 bis 50°C.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht, worin Mengen auf das Gewicht bezogen sind, sofern nicht anders angegeben, Temperaturen in °C und die Härte in °französischer Härte angegeben sind.

Beispiele 1 bis 8

Waschmittel werden durch Zusammenmischen der folgenden waschaktiven Verbindungen und von Natriumtripolyphosphatpulver (P) in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen hergestellt.

- A. Als nicht-ionisches Polyoxyalkylen-Tensid ein Kondensat eines Gemischs linearer sekundärer C₁₁- bis C₁₅-Alkohole mit 9 Mol Äthylenoxid.
- B. Als zwitterionisches Tensid 3-(Hexadecyldimethylammonium)propan-1-sulfonat.
- C. Als kationisches grenzflächenaktives Mittel Hexadecyltrimethylammoniumbromid.

2828619

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
A	23.8	23.3	22.9	22.8	22.4	21.9	21.1	20.6
B	0.7	0.7	0.7	1.7	1.6	1.7	3.4	3.4
C	0.5	1.0	1.4	0.5	1.0	1.4	0.5	1.0
D	75	75	75	75	75	75	75	75
A/A+B+C %	95.1	93.3	91.5	91.2	89.6	87.7	84.3	82.4
B/A+B+C %	2.9	2.9	2.8	6.9	6.4	6.6	13.7	13.6
C/A %	2.1	4.1	6.2	2.2	4.5	6.5	2.2	4.9

Verdünnte wässrige Lösungen dieser Mittel in Wasser einer Härte von 24° wurden hergestellt. Zu Vergleichszwecken wurden verdünnte wässrige Lösungen weiterer Mittel hergestellt, die verschiedene Mengen der gleichen Bestandteile außerhalb des Rahmens der Erfindung enthielten. Saubere Baumwollwirkware wurde 10 min bei 50° in einem Tergotometer unter Verwendung eines Flüssigkeits/Stoff-Verhältnisses von 100:1 unter Bewegen mit 100 UpM mit jedem verdünnten Mittel gewaschen, worin 5 ppm des Farbstoffs Direktrot, C.I.-Nr. 81, eines Farbstoffs, der für einen Übergang beim Waschen besonders empfänglich ist, dispergiert waren. Die Lichtreflexionen der Stoffe wurden vor und nach dem Waschen unter Verwendung eines (Zeiss Elrepho) Reflektometers mit einem 550 nm-Filter gemessen und wurden als $\Delta K/S$ -Werte erhalten, wobei K der Absorptivitätskoeffizient und S der Streukoeffizient ist, unter Anwendung der auf dem Waschmittelgebiet gut bekannten Kubelka-Munk-Beziehung. Der $\Delta K/S$ -Wert ist proportional dem Gewicht des vom Stoff aufgenommenen Farbstoffs. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 als $1000 \times \Delta K/S$ wiedergegeben, worin der Einfachheit der Darstellung halber die Mengen an C in jeder verdünnten Lösung in cg/l und die Verhältnisse von A/B angegeben sind, wobei die Men-

809882/1006

2828619

gen von A, B und C zusammen stets 1 g/l sind, und die Beispiele durch Ziffern in Klammern angegeben sind.

Tabelle 2

A:B	C →	0	2	4	6	8	10
10:0		152	58	36	71	99	115
9.7:0.3		102	(1) 41	(2) 22	(3) 57	100	113
9.3:0.7		77	(4) 29	(5) 18	(6) 47	78	97
8.6:1.4		22	(7) 10	(8) 8	41	73	89

Die Lösungen der Beispiele zeigen herabgesetzte Farbübertragung relativ zu entsprechenden Lösungen, die (a) kein B, (b) kein C und (c) Mengen an C über 6,75 Gewichtsprozent, bezogen auf A, enthalten.

Beispiele 9 bis 35

Waschmittel werden hergestellt durch Zusammenmischen eines Kondensats von Talgalkohol mit 14 Mol Äthylenoxid als nicht-ionischem Polyoxyalkylen-Tensid A, mit dem zwitterionischen Tensid B und dem kationischen grenzflächenaktiven Mittel C wie in den Beispielen 1 bis 8, und Natriumtripolyphosphatpulver (D) in den Mengen gemäß Tabelle 3.

Tabelle 3

Beispiel

	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A	23.6	23.2	22.7	22.5	22.1	21.7	20.7	20.3	20.0
B	1.2	1.2	1.1	2.25	2.2	2.2	4.1	4.1	4.0
C	0.24	0.69	1.14	0.23	0.66	1.09	0.21	0.61	1.0
C	75	75	75	75	75	75	75	75	75
A/A+B+C %	94.3	92.4	90.9	90.0	88.5	86.9	82.6	81.3	80.0
B/A+B+C %	4.7	4.6	4.6	9.0	8.8	8.7	16.5	16.3	16.0
C/A %	1.0	3.0	5.0	1.0	3.0	5.0	1.0	3.0	5.0

809882/1006

2828619

Weitere Mittel wurden unter Verwendung der gleichen Mengen an Bestandteilen wie in den Beispielen 9 bis 17 hergestellt, jedoch unter Verwendung eines Kondensats eines Gemischs linearer primärer C₁₆- bis C₂₀-Alkohole mit entweder 15 oder 18 Mol Äthylenoxid (A' bzw. A'') als nicht-ionischem Polyoxyalkylen-Tensid.

Verdünnte wässrige Lösungen dieser Mittel und weiterer Mittel zu Vergleichszwecken wurden hergestellt und ebenso wie in den Beispielen 1 bis 8 getestet, wobei die in Tabelle 4 angegebenen Ergebnisse als $\Delta K/S \times 1000$ erhalten wurden, worin die Beispiele in Klammern bezeichnet sind. Hier sind die Mengen an B und C in cg/l angegeben, und die Menge an A (A' oder A'') beträgt 1 g/l.

Tabelle 4

	B	C →	0	1	3	5	10	20
A	(0		150	84	29	16	62	80
	5		60	(9)35	(10)25	(11)10	47	68
	10		34	(12)22	(13)10	(14) 8	39	84
	(20		8	(15) 6	(16) 4	(17) 4	23	44
A'	(0		110	61	19	12	68	87
	5		57	(18)29	(19)12	(20) 8	48	67
	10		24	(21)14	(22) 7	(23) 7	40	60
	(20		8	(24) 4	(25) 3	(26) 4	24	43
A''	(0		144	74	27	17	84	102
	5		69	(27)37	(28)16	(29)11	59	78
	10		30	(30)18	(31)10	(32) 9	45	65
	(20		10	(33) 7	(34) 4	(35) 6	37	65

809882/1006

2828619

Die Ergebnisse zeigen, daß die Mittel des Beispiels wie bei den Beispielen 1 bis 8 zu verminderter Farbübertragung führen. Die Mittel der Beispiele 16, 25 und 34 wurden auch ebenso mit Textilmaterial aus Polyamid (Nylon) anstelle von Baumwolle getestet, und ähnliche Ergebnisse wurden erhalten.

Beispiele 36 bis 38

Waschmittel werden durch Zusammenmischen des nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensids A und des zwitterionischen Tensids B der Beispiele 1 bis 8 mit 3-Octadecanoyloxy-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid als kationischem grenzflächenaktivem Mittel C und Natriumtripolyphosphat (D) in den in Tabelle 5 angegebenen Mengen hergestellt.

Tabelle 5

Beispiel	36	37	38
A	21.3	20.9	20.5
B	3.5	3.4	3.3
C	0.25	0.73	1.19
D	75	75	75
A/A+B+C %	85.2	83.5	81.9
B/A+B+C %	13.8	13.6	13.4
C/A %	1.2	3.5	5.81

Verdünnte wässrige Lösungen dieser Mittel und weiterer Mittel für Vergleichszwecke wurden hergestellt und ebenso wie in den Beispielen 1 bis 8 getestet, die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

809882/1006

2828619

Tabelle 6

Beispiel		36	37	38				
A:B	C →	0	1	3	5	7	9	15
8.6:1.4		25	21	15	13	23	41	80

Beispiele 39 bis 43

Waschmittel werden durch Zusammenmischen des nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensids A der Beispiele 1 bis 8 mit 5-(N-Pyridinium)hexadecan-1-sulfonat als zwitterionischem Tensid B und Di(gehärtetes talgalkyl)dimethylammoniumchlorid als kationischem grenzflächenaktivem Mittel C mit Natriumtripolyphosphat (D) in den in Tabelle 7 angegebenen Mengen hergestellt.

Tabelle 7

Beispiel	39	40	41	42	43
A	23.15	22.1	21.2	20.3	18.8
B	1.15	2.2	3.2	4.1	5.65
C	0.69	0.66	0.64	0.61	0.56
D	75	75	75	75	75
A/A+B+C %	92.6	88.5	84.7	81.3	75.2
B/A+B+C %	4.6	8.9	12.8	16.3	22.6
C/A %	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

Verdünnte wässrige Lösungen dieser Mittel wurden hergestellt, die 1 g/l an nicht-ionischem Tensid A enthielten und zusammen mit einer Lösung, die die gleiche Menge an A, 0,3 g/l B, aber kein C enthält, den gleichen Tests zur Farbstoffaufnahme wie in den Beispielen 1 bis 8 sowohl für Baumwolle als auch für Polyamid (Nylon) unterworfen. Die

809882/1006

2828619

Waschkraft der Lösungen wurde nach einem Standardtest gemessen, bei dem die gleichen Bedingungen zum Waschen von Flecken schmutzigen Motoröls aus einem verschmutzten Standard-Test-gewebe angewandt wurden. Die Schmutzwiederabscheidungseigenschaften einer jeden Lösung wurden auch bestimmt, und zwar durch Messen der Reflexion unter Anwendung eines (Alrepho) Reflektometers mit einem 460 nm-Filter vor und nach dem Waschen des Testgewebes unter gleichen Bedingungen in Gegenwart eines gemischten Standard-Staubsaugerstaubs und von synthetischem Sebum, wobei die Ergebnisse als $\Delta K/S$ ausgedrückt wurden. Sie waren wie in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Beispiel		39	40	41	42	43
C cg/l	0	5	10	15	20	30
Farbstoff-Aufnahme	$\Delta K/S \times 1000$					
Baumwolle	87	43	28	22	12	8
Polyamid	53	35	28	23	17	13
Waschkraft %						
Baumwolle	93	91	91	91	91	90
Polyamid (Nylon)	59	72	80	80	73	82
Schmutz-Wiederabscheidung	$\Delta K/S \times 1000$					
Baumwolle	3	3	3	3	3	2
Polyamid (Nylon)	2	2	2	2	3	2

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Unterdrückung der Farbübertragung nicht auf Kosten mäßiger Textilwascheigenschaften erreicht wird, wie sie sich durch den Verlust an Waschkraft oder erhöhte Schmutzwiederabscheidung zu erkennen geben.

809882/1006

Beispiele 44 bis 67

Waschmittel werden durch Zusammenmischen des nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensids A und des kationischen grenzflächenaktiven Mittels C der Beispiele 1 bis 8 mit Kokosnuß-alkyldimethylaminoxid als semipolarem Tensid B und Natriumtripolyphosphatpulver (D) in den in Tabelle 9 angegebenen Mengen hergestellt, wobei das Aminoxid als 40 %ige wässrige Lösung vorliegt.

Tabelle 9

Bei- spiel .	44	45	46	47	48	49	50	51
A	23.6	23.15	22.7	21.6	21.2	20.8	19.1	18.8
B	1.2	1.15	1.15	3.2	3.2	3.1	5.7	5.6
C	0.24	0.69	1.14	0.22	0.64	1.04	0.19	0.56
D	75	75	75	75	75	75	75	75
A/A+B+C %	94.3	92.4	90.9	86.2	84.7	83.3	76.3	75.2
B/A+B+C %	4.7	4.6	4.6	12.9	12.7	12.5	22.9	22.6
C/A %	1.0	3.0	5.0	1.0	3.0	5.0	1.0	3.0

Weitere Mittel werden unter Verwendung der gleichen Mengen an Bestandteilen wie in den Beispielen 44 bis 51 hergestellt, jedoch unter Verwendung entweder von (gehärtetes Talgalkyl)dimethylaminoxid (B') oder von 3-(Talgacylamido)propyldimethylaminoxid (B'') als semipolarem Tensid.

Verdünnte wässrige Lösungen dieser Mittel und weiterer Mittel wurden hergestellt, die alle 1 g/l nicht-ionisches Tensid A enthielten und ebenso wie in den Beispielen 1 bis 8 getestet wurden, dabei sind die in Tabelle 10 angegebenen Ergebnisse als $\Delta K/S \times 1000$ angegeben, die Mengen an B, B', B'' und C in cg/l, und die Beispiele sind mit Ziffern in Klam-

2828619

mern gekennzeichnet.

Tabelle 10

C →		0	1	3	5	10	20
B	{ 0	125	73	30	51	99	104
	{ 5	109	(44)65	(45)27	(46)37	96	105
	{ 15	69	(47)39	(48)19	(49)22	74	87
	{ 30	35	(50)22	(51)13	11	57	79
B'	{ 5	88	(52)54	(53)23	(54)43	88	93
	{ 15	37	(55)24	(56)13	(57)26	84	99
	{ 30	16	(58)11	(59) 7	20	66	90
B''	{ 5	114	(60)67	(61)28	(62)40	97	94
	{ 15	68	(63)44	(64)19	(65)19	28	89
	{ 30	50	(66)32	(67)17	11	49	68

Beispiele 68 bis 70

Waschmittel werden durch Zusammenmischen des nicht-ionischen Tensids A, des zwitterionischen Tensids B und des kationischen grenzflächenaktiven Mittels C der Beispiele 1 bis 8 mit und ohne Waschmittelverstärker in den in Tabelle 11 angegebenen Mengen hergestellt.

Tabelle 11

Beispiel	68	69	70
A	83,5	20,9	20,9
B	13,6	3,4	3,4
C	3,0	0,7	0,7
Natriumtripolyphosphat	0	75	70
50 %ige wässrig-alkalische Natriumsilikat-Lösung	0	0	10

809882/1006

2828619

Verdünnte wässrige Lösungen dieser Mittel mit 0,86 g/l A wurden ebenso wie in den Beispielen 1 bis 8 getestet, mit der Ausnahme, daß verschiedene Waschttemperaturen und Wasser verschiedener Härte angewandt wurden, und die Tests wurden an Polyamid (Nylon) sowie an Baumwolle durchgeführt, mit den in Tabelle 12 wiedergegebenen Ergebnissen, wobei auch der pH der Waschlösung bestimmt wurde.

Tabelle 12

Mittel	pH	Temperatur °C	Härte °H	$\Delta K/S$ x 1000 Baum- wolle	Polyamid (Nylon)
Beispiel 68	7.5	35	0	1	13
	7.3	50	0	2	17
	6.6	70	0	1	26
Beispiel 69	9.3	35	0	2	5
	8.6	35	24	4	9
	9.3	50	0	4	5
	8.7	50	24	9	7
	9.1	70	0	14	5
	8.7	70	24	21	13
	10.1	35	0	2	4
Beispiel 70	9.5	35	24	5	7
	9.9	50	0	5	4
	9.4	50	24	10	6
	9.6	70	0	19	2
	9.3	70	24	30	11

809882/1006

2828619

Durch Vergleich mit Ergebnissen, die mit Waschmitteln erhalten wurden, die nur nicht-ionisches Polyoxyalkylen-Tensid enthielten, zeigen diese Ergebnisse, daß die Eigenschaften geringer Farbübertragung der Mittel der Beispiele weniger durch Temperatur, pH und Härte des Waschwassers beeinflußt werden, insbesondere bei hoher Temperatur, wenn das Problem der Farbstoffübertragung mit nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensiden am größten ist.

Beispiel 71

Verdünnte wässrige Lösungen des Waschmittels des Beispiels 35 verschiedener Konzentrationen wurden hergestellt und wie für die Beispiele 1 bis 8 beschrieben getestet, wobei die in Tabelle 13 wiedergegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

Tabelle 13

Konzentration des Mittels in g/l	0	0,32	1,88	6,24	7,52	12,48
$\Delta K/S \times 1000$ (Baumwolle)	500	195	12	5	4	3

Beispiele 72 bis 74

Waschmittel werden hergestellt aus dem zwitterionischen Tensid 5-(Hexadecyldimethylammonium)propansulfonat B, dem kationischen grenzflächenaktiven Mittel 5-Octadecanoyloxy-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid C und drei verschiedenen nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensiden, Kondensationsprodukten eines Gemischs linearer sekundärer C_{11} - bis C_{15} -Alkohole mit 9 Mol Äthylenoxid (A), eines Gemischs linearer primärer C_{16} - bis C_{20} -Alkohole mit 15 Mol Äthylenoxid (A') und von Talgalkohol mit 14 Mol Äthylenoxid (A''), zusammen mit Natriumtripolyphosphat (D). Die verwendeten Mengen sind 21 Teile A, A' oder A'', 3 Teile B, 1 Teil C und 75 Teile D. Die Waschkraft verdünnter wässriger Lösungen in Wasser von

809882/1006

24° mit 4,2 g/l der drei Mittel wurde mit Standard-Testgeweben dreier verschiedener Fasern gemessen, die mit schmutzigem Motoröl verschmutzt waren, und zwar in einem Tergotometer bei 100 UpM unter Verwendung eines Waschlauge/Gewebe-Verhältnisses von 100:1 und einer Waschkdauer von 10 min bei 50°. Ähnliche Tests wurden mit wässrigen Lösungen durchgeführt, die 4,2 g/l nicht-ionischer Polyoxyalkylen-Tenside alleine enthielten, und zwar zu Vergleichszwecken. Die Ergebnisse dieser Tests unter Verwendung des Mittels mit dem nicht-ionischen Tensid A (Beispiel 72) sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14

	<u>Waschkraft %</u>		
	<u>Baum- wolle</u>	<u>Polyamid (Nylon)</u>	<u>Poly- ester</u>
Mittel des Beispiels 72	91	82	21
Mittel ohne B oder C	91	63	18

Diese Ergebnisse zeigen keinen Verlust an Waschkraft bei Einarbeiten von B und C an, und ähnliche Ergebnisse wurden mit Mitteln erhalten, die A' (Beispiel 73) und A'' (Beispiel 74) enthielten.

Beispiele 75 bis 77

Verschmutzte Waschmittel werden aus einem Kondensationsprodukt aus einem Gemisch linearer sekundärer C₁₁- bis C₁₅-Alkohole mit 9 Mol Äthylenoxid A, 3-(Hexadecyldimethylammonium)propan-1-sulfonat B und entweder Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C) oder 3-Octadecanoyloxy-2-hydroxypropylammoniumchlorid (C') sowie Zusätzen in den in Tabelle 15 angegebenen Mengen hergestellt.

Tabelle 15

Beispiel	75	76	77
A	17.8	18.6	16.4
B	1.4	0.6	2.6
C	0.8	0.8	
C'			1.0
Natriumtripolyphosphat	40	40	40
Natriumsulfat	39.5	39.5	39.5
Fluoreszenzmittel	0.5	0.5	0.5

Verdünnte wässrige Lösungen mit 5 g/l in Wasser einer Härte von 24° für jedes Mittel wurden hergestellt und auf Farbübertragungseigenschaften getestet, wozu 8 Standard-Gewebe mit unterschiedlichen Farbstoffen zusammen mit einem weißen Baurwollstoff und einem weißen Nylongewebe verwendet wurden, und zwar bei 55° für 30 min. Gleiche Waschtests wurden mit einem ebenso zusammengestellten Mittel, das A als einziges Tensid enthielt, und auch mit einem ähnlich zusammengestellten Mittel, das Natriumdodecylbenzolsulfonat als einziges Tensid enthielt, durchgeführt. Die Farbstoffaufnahme der weißen Stoffe wurde gemessen, und die Ergebnisse wurden addiert, um die gesamte Farbstoffübertragung zu ergeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tabelle 16

<u>Mittel</u>	<u>Farbstoffübertragungswert</u>
Natriumdodecylbenzolsulfonat	100
nicht-ionisches Tensid A alleine	75,5
Beispiel 75	63
Beispiel 76	69
Beispiel 77	71,5

Beispiel 78

Ein festes Waschmittel wurde durch Zusammenmischen der Bestandteile der Tabelle 17 hergestellt.

Tabelle 17

nicht-ionisches Polyoxyalkylen-Tensid der Beispiele 75-77	11,5
4-(N-Pyridinium)hexadecan-1-sulfonat	2,7
Hexadecyltrimethylammoniumbromid	0,4
Natriumtripolyphosphat	40
Natriumsulfat	10
50 %ige wässrig-alkalische Natriumsilikatlösung	10
Natriumperborat	50
Fluoreszenzmittel	0,6

Dieses Mittel wurde in Konzentrationen von 2, 4 und 6 g/l bei Temperaturen von 40 bis 85° und Zeiten von 2 bis 20 min verwendet, um insgesamt 75 im Haushalt verschmutzte Waschladungen gemischt farbiger und weißer Bekleidung zusammen mit sauberen weißen Baumwoll- und Polyamid (Nylon)-Teststoffen zu waschen, und das Auftreten von Verfleckungen oder Verfärbungen (Anzahl von Kleidungsstücken, die irgendeine Verfärbung zeigten) durch Farbübertragung wurde optisch ermittelt, wobei die Intensität der Verfärbung bewertet wurde. Zu Vergleichszwecken wurden gleiche Arbeitsweisen durchgeführt, wofür zwei handelsübliche Textilwaschpulver verwendet wurden, jeweils auf der Grundlage des gleichen nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Tensids als einziger waschaktiver Verbindung und eines Natriumdodecylbenzolsulfonats als waschaktiver Verbindung. Die erhaltenen Bewertungen zusammengestellt waren wie in Tabelle 18.

Tabelle 18

<u>Mittel</u>	<u>Fleckenintensität</u>		<u>Auftreten von Verfleckung in %</u>	
	Baumwolle	Polyamid (Nylon)	Baumwolle	Polyamid (Nylon)
Beispiel 78	28	115	8	50
nicht-ionisches Tensid alleine	35	114	12	54
Natriumdodecylbenzol- sulfonat	58	184	15	39

Bei Waschvorgängen, die über 60° durchgeführt worden waren, war das Auftreten von Verfleckung für Baumwolle und Nylon zusammen insgesamt jeweils 44 % für das Mittel des Beispiels 78 und 55 % bzw. 63 % für die Vergleichsmittel.